

EP 867752
1327.005us1

5/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011539255 **Image available** WPI Acc No: 1997-515736/199748

XRAM Acc No: C97-164787 XRPX Acc No: N97-429008

Electrochemical, especially electrochromic, device - has electrolyte layer or multilayer of reversible ion insertion material with constant overall oxidation state

Patent Assignee: SAINT-GOBAIN VITRAGE (COMP); SAINT-GOBAIN VITRAGE INT (COMP)

Inventor: GIRON J; GIRON J C

Number of Countries: 011 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2746934	A1	19971003	FR 963799	A	19960327	199748 B
JP 10030181	A	19980203	JP 9775978	A	19970327	199815
CA 2201036	A	19970927	CA 2201036	A	19970326	199816
KR 97066698	A	19971013	KR 9710858	A	19970327	199842
EP 867752	A1	19980930	EP 97400702	A	19970327	199843
US 6277523	B1	20010821	US 97825100	A	19970327	200150
US 20010031403	A1	20011018	US 97825100	A	19970327	200166
			US 2001814703	A	20010323	

Priority Applications (No Type Date): FR 963799 A 19960327

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
FR 2746934	A1	31		G02F-001/15	
JP 10030181	A	52		C23C-014/48	
CA 2201036	A			H01M-002/00	
KR 97066698	A			G02F-001/15	
EP 867752	A1 F			G02F-001/15	
Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL SE					
US 6277523	B1			H01M-002/16	
US 20010031403	A1			H01M-006/18	Cont of application US 97825100

Abstract (Basic): FR 2746934 A

In an electrochemical device including one or more substrates (1,7), one or more electrically conductive layers (2,6), one or more electrochemically active layers (3,5) capable of reversible insertion of ions (especially cations such as H⁺, Li⁺, Na⁺ and Ag⁺) and an electrolyte (4), the electrolyte (4) is a layer or multilayer stack including one or more ion conductive layers (4b) capable of reversible ion insertion but with a constant overall oxidation state.

Also claimed are: (i) the production of the above device, in which all or some of the layers are vacuum deposited by cathodic sputtering and/or vapour deposition and/or are deposited by sol-gel or pyrolytic techniques; (ii) electrochromic glazing, an energy storage element (especially a battery) and a gas sensor, including the above device; (iii) the use of the above electrochromic glazing as glazing for buildings, automobiles, mass transport or industrial vehicles, railway stock and aircraft, rearview mirrors, mirrors, optical elements such as photographic equipment objectives and front panels or elements for positioning in front of display screens of e.g. computers or televisions; and (iv) the use of the above energy storage element in electronic and/or information processing equipment and in equipment requiring an appropriate energy storage device.

USE - Used especially as an electrochromic device in which the light and/or energy transmission or light reflection can be modulated by an electric current, but also as an energy storage device (e.g. battery) or a gas sensor.

ADVANTAGE - Use of an ion insertion material not only for the electrochemically active layers but also for the electrolyte increases the durability or life of the device.

Dwg.1/5

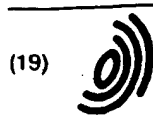
Title Terms: ELECTROCHEMICAL; ELECTROCHROMIC; DEVICE; ELECTROLYTIC; LAYER; MULTILAYER; REVERSE; ION; INSERT; MATERIAL; CONSTANT; OVERALL; OXIDATION; STATE

Derwent Class: L03; P73; P81; S03; U11; U14; V07; X16; X22; X25

International Patent Class (Main): C23C-014/48; G02F-001/15; H01M-002/00; H01M-002/16; H01M-006/18

International Patent Class (Additional): B01D-053/32; B32B-007/02; G01N-027/26; G01N-027/407; G02F-001/153; H01M-010/00; H01M-010/36; H01M-010/40

File Segment: CPI; EPI; EngPI



Eur päisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 867 752 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
30.09.1998 Bulletin 1998/40

(51) Int. Cl.⁶: G02F 1/15, G02F 1/153,
H01M 10/36, G01N 27/26

(21) Numéro de dépôt: 97400702.3

(22) Date de dépôt: 27.03.1997

(84) Etats contractants désignés:
BE DE FR GB IT NL SE

(30) Priorité: 27.03.1996 FR 9603799

(71) Demandeur: SAINT-GOBAIN VITRAGE
92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur:
Giron, Jean-Christophe
75012 Paris (FR)

(74) Mandataire:
Renous Chan, Véronique et al
Saint-Gobain Recherche,
39, Quai Lucien Lefranc
F-93300 Aubervilliers (FR)

(54) Dispositif électrochimique

(57) L'invention concerne un dispositif électrochimique comportant au moins un substrat (1, 7), au moins une couche électroconductrice (2, 6), au moins une couche (3, 5) électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible des ions, notamment des cations tels que H⁺, Li⁺, Na⁺, Ag⁺, K⁺ et un électrolyte (4), cet électrolyte (4) étant une couche ou un empilement multicouches comprenant au moins une couche

(4b) en un matériau conducteur ionique susceptible d'insérer de manière réversible les ions mais dont le degré d'oxydation global est maintenu essentiellement constant.

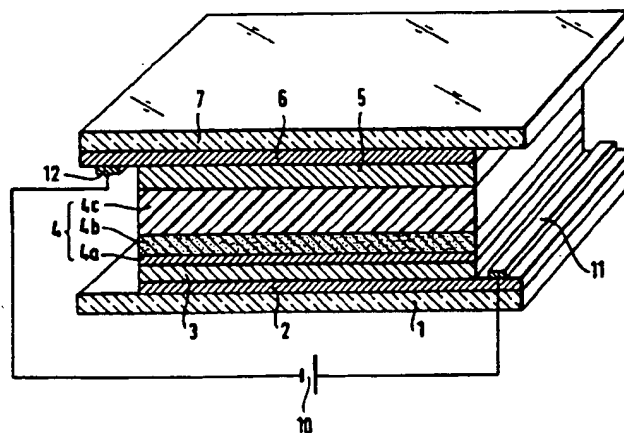


Fig. 1

EP 0 867 752 A1

Description

La présente invention concerne le domaine des dispositifs électrochimiques comportant au moins un couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement et simultanément des ions et des électrons, en particulier des dispositifs électrochromes. Ces dispositifs électrochimiques sont notamment utilisés pour fabriquer des vitres dont la transmission lumineuse et/ou énergétique ou la réflexion lumineuse peuvent être modulées au moyen d'un courant électrique. Ceux-ci peuvent aussi être utilisés pour fabriquer des éléments de stockage d'énergie tels que des batteries ou encore des capteurs de gaz, ou des éléments d'affichage.

Si l'on prend l'exemple particulier des systèmes électrochromes, on rappelle que ces derniers, de manière connue, comportent une couche d'un matériau capable d'insérer de façon réversible et simultanée des cations et des électrons et dont les états d'oxydation correspondant aux états inséré et désinséré sont de coloration distincte, un des états étant généralement transparent. La réaction d'insertion ou de désinsertion est commandée par une alimentation électrique adéquate, notamment par application d'une différence de potentiel adaptée. Le matériau électrochrome, en général à base d'oxyde de tungstène, doit ainsi être mis en contact avec une source d'électrons telle qu'une couche électroconductrice transparente et une source de cations telle qu'un électrolyte conducteur ionique.

Par ailleurs, il est connu que pour assurer au moins une certaine de commutations, il doit être associé à la couche de matériau électrochrome une contre-électrode capable elle aussi d'insérer de façon réversible des cations, symétriquement par rapport à la couche de matériau électrochromé de sorte que, macroscopiquement, l'électrolyte apparait comme un simple médium des cations.

La contre-électrode doit être constituée ou d'une couche neutre en coloration ou du moins transparente quand la couche électrochrome est à l'état décoloré. L'oxyde de tungstène étant un matériau électrochrome cathodique, c'est-à-dire que son état coloré correspond à l'état le plus réduit, un matériau électrochrome anodique tel que l'oxyde de nickel ou l'oxyde d'iridium est généralement utilisé pour la contre-électrode. Il a également été proposé d'utiliser un matériau optiquement neutre dans les états d'oxydation concernés, comme par exemple l'oxyde de cérium ou des matériaux organiques comme les polymères conducteurs électroniques (polyaniline...) ou le bleu de Prusse.

On trouvera la description de tels systèmes par exemple dans les brevets européens EP-0 338 876, EP-0 408 427, EP-0 575 207 et EP-0 628 849.

Actuellement, on peut ranger ces systèmes dans deux catégories, selon le type d'électrolyte qu'ils utilisent :

- soit l'électrolyte se présente sous la forme d'un polymère ou d'un gel, par exemple un polymère à conduction protonique tel que ceux décrits dans les brevets européens EP-0 253 713 et EP-0 670 346, ou un polymère à conduction d'ions lithium tels que ceux décrits dans les brevets EP-0 382 623, EP-0 518 754 ou EP-0 532 408 ;
- soit l'électrolyte est une couche minérale, conducteur ionique mais isolant électroniquement, on parle alors de systèmes électrochromes ((tout solide)).

Tous ces dispositifs électrochimiques autorisent une réversibilité satisfaisante des phénomènes d'insertion/désinsertion d'ions, donc des phénomènes de coloration/décoloration dans le cas spécifique des systèmes électrochromes. Toutefois, il est apparu que ce caractère de réversibilité avait tendance à se dégrader au cours du temps, notamment du fait d'une exposition prolongée à des rayons ultraviolets, ou à la chaleur (par exemple quand la température atteint 80°C) ou du fait d'un nombre élevé de commutations d'un état de coloration à un autre.

Ce problème a déjà été étudié dans le brevet EP-0 628 849 précité. Celui-ci propose une première solution consistant à interposer entre l'électrolyte et la contre-électrode une couche dite ((couche-barrière)), perméable aux ions que l'on cherche à insérer/désinsérer réversiblement, et qui va limiter la dégradation du système en retardant la réduction irréversible de la contre-électrode, voire sa dissolution, au contact de l'électrolyte.

Cependant, cette solution présente des limites. En effet, compte-tenu de la nature, résultant principalement du mode de fabrication, des couches électroconductrices qui soutiennent le dépôt des couches électrochimiquement actives, et principalement leur rugosité importante, on constate que cette couche-barrière doit être relativement épaisse pour jouer efficacement le rôle de protection de la contre-électrode qui lui est dévolu. Or, l'inconvénient d'une couche-barrière épaisse réside dans une perte partielle, ou même totale, de la fonctionnalité de l'ensemble du système, ou d'une partie du système, c'est-à-dire qu'elle ralentit ou même supprime les réactions réversibles d'insertion/désinsertion ionique au niveau d'une des couches ou des deux couches électrochimiquement actives.

Le but de l'invention est alors de trouver un moyen pour augmenter la durabilité des systèmes électrochimiques à couches aptes à insérer réversiblement des ions, tout particulièrement des systèmes électrochromes, sans rencontrer l'inconvénient mentionné plus haut. Subsidairement, l'invention se donne également pour objectif de simplifier la fabrication de tels systèmes.

L'invention a pour objet un dispositif électrochimique comportant au moins un substrat, au moins une couche électroconductrice, au moins une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible des ions, notamment des cations tels que H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ , K^+ ou des anions du type OH^- , et un électrolyte. Selon l'invention,



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 0702

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CI.6)
D, A	EP 0 628 849 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 14 décembre 1994 * colonne 6, ligne 12 - colonne 7, ligne 18 * * colonne 10, ligne 40 - ligne 48; figure 1 *	1-4, 6, 11-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 février 1998	Examineur Stang, I
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X particulièrement pertinent à lui seul Y particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A arrière-plan technologique O divulgation non-gente P document intercalaire</p> <p>T théorie ou principe à la base de l'invention E document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D cité dans la demande L cité pour d'autres raisons S membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03/89 (PX 1007)

cet électrolyte est une couche ou un empilement multicouche comprenant au moins une couche en un matériau conducteur ionique susceptible d'insérer de manière réversible les ions mais dont le degré d'oxydation global est maintenu essentiellement constant, couche que l'on désignera pour plus de clarté dans le reste de la description sous le terme de ((couche A)).

5 Dans le contexte de l'invention, on comprend, pour cette couche A, sous le terme de ((matériau susceptible d'insérer de manière réversible des ions)) tout matériau ou association de matériaux à insertion électrochimique, ainsi que tout matériau ou association de matériaux dits ((supercapacitifs)) où les espèces chimiques restent en surface dudit matériau ou desdits matériaux, par effet électrostatique.

Toujours dans le contexte de l'invention, on comprend par ((degré d'oxydation global)) le degré d'oxydation du 10 matériau ou de l'ensemble des matériaux constitutifs de la couche A, degré d'oxydation intégrant à la fois les effets de surface et les effets de volume.

De manière surprenante, les inventeurs ont ainsi eu recours à un matériau d'insertion ionique non seulement pour constituer la ou les couches électrochimiquement actives, ce qui était connu, mais aussi pour constituer tout ou partie de l'électrolyte du système. Utiliser un tel matériau en tant qu'électrolyte revient en quelque sorte à le détourner de sa 15 fonction première habituelle : en le fixant dans un état d'insertion donné, en ((inhibant)) sa capacité à insérer réversiblement et simultanément des ions et des électrons, on n'exploite plus alors que ses propriétés de conduction/perméabilité ionique, et il s'est avéré qu'il jouait de façon très satisfaisante ce rôle d'électrolyte. En outre, comme cela sera détaillé ultérieurement à l'aide des exemples, le choix d'un tel matériau en tant qu'électrolyte ouvre de larges possibilités de mise en oeuvre, qui vont permettre d'augmenter significativement la durabilité/la durée de vie des dispositifs 20 électrochimiques. Elles vont autoriser des configurations où les couches électrochimiquement actives, notamment celles qui jouent le rôle de contre-électrode, ne sont plus exposées à des dégradations du type réduction chimique irréversible ou pire, dissolution.

Cependant, pour parvenir à empêcher que le matériau de cette couche A n'insère de façon réversible des ions, il est nécessaire de maintenir son degré d'oxydation global invariable. Pour ce faire, l'invention propose deux modes de 25 réalisation non limitatifs, qui peuvent être soit alternatifs, soit cumulatifs.

Selon un premier mode de réalisation, on isole électriquement la couche A vis-à-vis d'au moins une des sources d'électrons du dispositif, notamment en interposant au moins une couche d'un matériau isolant électroniquement (on comprend ici par ((source d'électrons)) soit une couche électrochimiquement active, soit une couche électroconductrice). De préférence, ces couches de matériau isolant électroniquement sont choisies de façon à être également conducteurs ioniques/perméables aux ions. De fait, elles peuvent alors faire partie de l'électrolyte au même titre que la 30 couche A, l'électrolyte se trouvant dans ce cas sous la forme d'un empilement multicouches. Avantagusement, elles se trouvent alors disposées en contact direct avec au moins une des faces de la couche A.

Selon un second mode de réalisation, on maintient le degré d'oxydation global de la couche A constant en adaptant l'alimentation électrique aux bornes des couches électroconductrices du dispositif : il suffit d'ajuster l'alimentation pour 35 conserver le potentiel électrique de la couche A à des valeurs qui soient hors de la plage de potentiels qui provoqueraient une variation du taux d'insertion ionique du matériau qui la constitue. Il reste ensuite à sélectionner de manière adéquate la nature de ce matériau et la nature du matériau de la ou des couche(s) électrochimiquement active(s) pour que cette plage de potentiels soit différente de la plage de potentiels permettant le fonctionnement du système, c'est-à-dire différente de la plage de potentiels permettant l'insertion/la désinsertion réversible des couches électrochimiquement 40 actives.

Un exemple de configuration selon l'un ou l'autre des modes de réalisation décrits précédemment est réalisé par un dispositif électrochimique qui comporte successivement une couche électroconductrice, une couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement des cations, notamment en un matériau électrochrome cathodique, un électrolyte comportant la couche A, éventuellement au moins une couche isolante électroniquement mais qui 45 laisse passer les cations, une seconde couche électrochimiquement active susceptible d'insérer réversiblement des cations, notamment une couche de matériau électrochrome anodique, et enfin une couche électroconductrice.

Avantageusement, le type de matériau choisi pour constituer la couche A est un matériau à propriété électrochrome, ce type de matériau pouvant également être choisi pour constituer les couches électrochimiquement actives du dispositif. Pour la couche A, il est préférable de bloquer le matériau électrochrome qui la constitue à l'état décoloré 50 : de cette façon, sa coloration n'interfère pas avec la coloration variable des matériaux électrochromes des couches électrochimiquement actives. Mais on peut également choisir de le figer dans un état de coloration intermédiaire donné.

Pour que le matériau constitutif de la couche A soit un bon conducteur ionique, on peut avantageusement le choisir, dans le cas où le dispositif fonctionne par insertion réversible d'ions protons H^+ , sous la forme d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes métallique(s) qui peuvent être hydraté(s) ou non hydraté(s). On les choisit de préférence dans le 55 groupe comprenant l'oxyde de tungstène éventuellement hydraté $WO_3 \cdot nH_2O$, l'oxyde de niobium éventuellement hydraté $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, l'oxyde d'étain éventuellement hydraté $SnO_2 \cdot nH_2O$, l'oxyde de bismuth éventuellement hydraté $Bi_2O_3 \cdot nH_2O$, l'oxyde de titane éventuellement hydraté $TiO_2 \cdot nH_2O$, l'oxyde de vanadium éventuellement hydraté $V_2O_5 \cdot nH_2O$, l'oxyde de nickel éventuellement hydraté $NiO \cdot nH_2O$, ou l'oxyde de molybdène éventuellement hydraté $MoO_3 \cdot$



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 97 40 0702

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.C1.6)
A	EP 0 058 995 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 1 septembre 1982 * page 5, ligne 6 - ligne 19 * * page 7 - page 9 * * page 12, ligne 5 * * page 12, ligne 13 - ligne 24; figure 2 *	1,6-9,16	G02F1/15 G02F1/153 H01M10/36 G01N27/26
A	US 4 832 463 A (GOLDNER RONALD B ET AL) 23 mai 1989 * le document en entier *	1,6-8, 10,16, 21-23,27	
A	GB 2 007 864 A (AMERICAN CYANAMID CO) 23 mai 1979 * page 1, ligne 19 - ligne 26 * * page 2, ligne 15 - page 3, ligne 60; figures 2-4 *	1-4,6-8, 11,15, 16,19	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 225 (P-154), 10 novembre 1982 -& JP 57 125924 A (NIPPON DENKI KK), 5 août 1982, * abrégé * -& DATABASE WPI Week 8237 Derwent Publications Ltd., London, GB: AN 82-77441E XP002055652 * abrégé *	1,6-8, 10,15,16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.C1.6) G02F H01M
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 165 (P-291), 31 juillet 1984 -& JP 59 061820 A (CANON KK), 9 avril 1984, * abrégé *	1-3,7, 11,16, 18,20, 25-27	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 13 février 1998	Examineur Stang, I
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X particulièrement pertinent à lui seul Y particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A arrière-plan technologique O divulgation non-écrite F document intercalaire</p> <p>T théorie ou principe à la base de l'invention E document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D cité dans la demande L cité pour d'autres raisons S membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (3.92) (P01C02)

nH_2O , avec pour tous ces oxydes $n \geq 0$. Cet oxyde ou ce mélange d'oxydes peut également comporter un métal additionnel différent du métal majoritaire de l'oxyde, tel que le titane, le tantale ou le rhénium, tout particulièrement si l'on cherche à hydrater significativement l'oxyde : ces trois métaux ont tendance à faciliter l'hydratation de l'oxyde ou du mélange d'oxydes en question, hydratation souvent avantageuse pour assurer une conduction protonique satisfaisante. Pour favoriser cette hydratation, peuvent également être ajoutés comme additifs des alcalins du type Na, Li, K.

Si, par contre, le dispositif fonctionne par insertion réversible d'ions lithium Li^+ , le matériau de la couche A doit cette fois laisser passer les ions lithium. On peut alors avantageusement le choisir, à base d'un oxyde ou d'un mélange d'oxyde(s) métallique(s) lithiés ou non, notamment choisi(s) dans le groupe comprenant l'oxyde de nickel NiO_x , l'oxyde de nickel lithié Li_xNiO_x , un mélange d'oxyde de titane et de cérium $CeTiO_x$, l'oxyde de tungstène WO_3 , l'oxyde de niobium Nb_2O_5 , l'oxyde de vanadium V_2O_5 , l'oxyde de vanadium lithié $Li_xV_2O_5$.

En ce qui concerne le choix du matériau isolant électriquement, il peut avantageusement être à base d'oxyde ou de mélange d'oxydes. On choisit par exemple parmi les oxydes d'un métal de la colonne Vb du tableau périodique, notamment l'oxyde de tantale, mais aussi parmi les oxydes appartenant au groupe comprenant l'oxyde d'antimoine Sb_2O_5 , l'oxyde de zirconium ZrO_2 , l'oxyde de titane TiO_2 , l'oxyde de silicium SiO_2 , l'oxyde de chrome CrO_3 , l'oxyde de germanium GeO_3 . Il peut s'agir par exemple d'un oxyde mixte de tantale et de titane, d'oxyde de zinc sous la forme $ZnO \cdot (H_3PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ou la forme hydratée de l'un quelconque des matériaux précédentes, ces derniers oxydes hydratés étant particulièrement adaptés pour des dispositifs fonctionnant par insertion réversible de protons.

Ces matériaux peuvent en outre contenir des additifs favorisant leur hydrophilie, et donc augmentant leur taux d'hydratation. Ces additifs, qui ne représentent de préférence que quelques pourcents en poids de la couche, sont notamment des métaux tels que W, Re ou des alcalins du type Li, Na, K.

On peut aussi choisir des couches de matériau isolant électriquement à base des composés ou de mélanges de composés suivants : CeF_3 , hexauranylphosphate HUP, MgF_2 , CaF_2 , SiO_x , LiF , Na_3AlF_6 , ou à base de Li_3N , $LiTaO_3$, $LiAlF_4$, Li_3PO_4 , $LiPO_2$, LiN , $LiNbO_3$, $MgF_2 \cdot POLi$, Li_2WO_4 , cette dernière série de matériaux étant plus particulièrement adaptée à un fonctionnement du dispositif par insertion réversible d'ions lithium Li^+ . Que le dispositif fonctionne par insertion d'ions lithium ou de protons, notamment, on peut en fait également choisir les couches isolantes électriquement telles qu'elles comportent un matériau devenu isolant électriquement en bloquant sa capacité première à insérer des ions, par contrôle du potentiel de ces couches, il peut ainsi s'agir d'un matériau à base d'oxyde de tungstène.

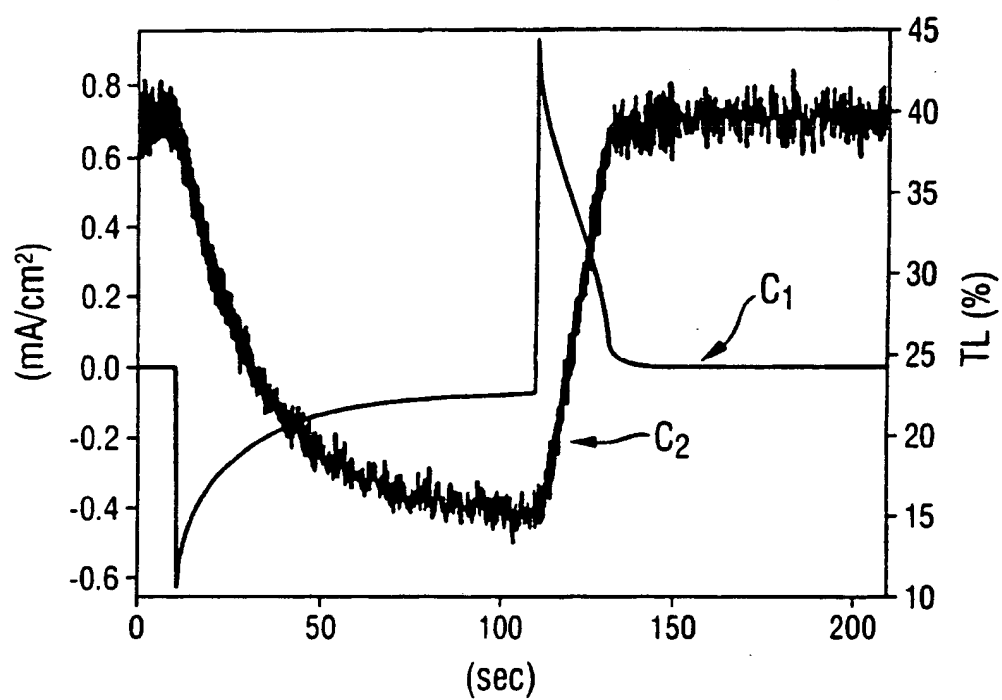
A noter également que les matériaux précédemment listés pour constituer la couche A, que le système fonctionne par insertion de ions Li^+ ou H^+ , ainsi que les matériaux précédemment listés pour constituer le matériau isolant électriquement, peuvent en outre être au moins partiellement nitruré(s) et/ou phosphaté(s). Quand les dépôts de ces couches s'effectuent par pulvérisation cathodique, on peut ainsi prévoir des pulvérisations réactives en présence, respectivement d'un certain taux de N_2 et de PH_3 , ou toute molécule contenant respectivement au moins un atome d'azote et de phosphore.

L'électrolyte multicouche de l'invention comprenant au moins la couche A peut également avantageusement comprendre au moins une couche d'un autre matériau conducteur ionique. Il peut s'agir d'une couche de liquide aqueux, tel que de l'eau additionnée d'acide sulfurique ou phosphorique dans le cas d'une insertion réversible de protons, d'une couche de liquide anhydre tel que du carbonate de propylène contenant un sel de lithium dans le cas d'une insertion réversible d'ions lithium. Il peut aussi s'agir d'une couche de gel ou de polymère, notamment des polymères conducteurs protoniques du type solution solide de polyoxyéthylène et d'acide phosphorique $POE-H_3PO_4$ (dans ce cas, le polymère constitue également un isolant électrique) ou encore à base d'un polymère obtenu par copolymérisation de trois précurseurs comprenant deux types de trialkoxysilanes greffés et un plastifiant présentant au moins un groupement urée. En tant que polymère conducteur d'ions lithium, on peut choisir un ionomère obtenu par neutralisation partielle d'acide polyacrylique, ou un polymère à base de polyéthylène mine branchée et d'un sel de lithium. Pour plus de détails sur la nature et la synthèse de tels produits polymériques, on se reportera avantageusement aux brevets cités en préambule à la présente demande.

Selon l'invention, on peut également avantageusement envisager de superposer un certain nombre de multicouches électrolytes telles que définies précédemment, notamment d'envisager un dédoublement : on peut ainsi favoriser la diminution des risques d'apparition de court-circuit surfacique dans le système. On peut ainsi avoir dans les systèmes de l'invention un multicouche électrolyte ((tout solide)) dédoublé de type $(NiO_xH_y \cdot nH_2O/WO_3 \cdot nH_2O)_p$ ou $(Ta_2O_5 \cdot nH_2O/WO_3 \cdot nH_2O)_p$ avec $p \geq 2$.

Venons-en maintenant à la nature des couches électrochimiquement actives du dispositif. Comme évoqué précédemment, on les choisit de préférence à propriété électrochrome et au nombre de deux, avec une couche de matériau électrochrome cathodique et une couche de matériau électrochrome anodique faisant fonction de contre-électrode.

Pour constituer la couche de matériau électrochrome cathodique, on peut choisir un matériau ou un mélange de matériaux choisi(s) dans le groupe comprenant l'oxyde de tungstène WO_3 , l'oxyde de molybdène MoO_3 , l'oxyde de vanadium V_2O_5 , l'oxyde de niobium Nb_2O_5 , l'oxyde de titane TiO_2 , un matériau ((cermet)) (association de matériau métallique et céramique, notamment sous la forme de particules métalliques dans une matrice céramique tel que WO_3/Au ou WO_3/Ag), un mélange d'oxydes de tungstène et de rhénium WO_3/ReO_3 , l'acide phosphotungstique). Ces

Fig. 5

matériaux conviennent notamment dans le cas d'insertion réversible de protons et d'ions lithium. On peut aussi choisir des matériaux à base de métallophthalocyanine ou métallodibenzophthalocyanine de métaux de transition ou de terres rares.

Dans le cas où le dispositif fonctionne par insertion réversible de protons, on peut utiliser les mêmes matériaux, éventuellement sous forme hydratée.

Pour constituer la couche de matériau électrochrome anodique, on peut choisir un matériau qui répond à la formule $M_xA_yU_z$, avec M un métal de transition, A l'on utilisé pour l'insertion réversible, par exemple un alcalin ou un proton, et U un chalcogène tel que l'oxygène, le soufre ou le sélénium Se.

Il peut s'agir, notamment dans le cas d'une insertion d'ions protons H^+ , d'un composé ou d'un mélange de composés appartenant au groupe comprenant $LiNiO_x$, IrO_xH_y , $IrO_xH_yN_z$, NiO_x , NiO_xH_2 , $NiO_xH_yN_z$, RhO_x , CoO_x , CrO_x , MnO_x . On peut aussi choisir des hydrures de terre rare, de lanthanide ou de métaux de transition M_xH_y , particulièrement dans le cas où le métal est l'Yttrium ou le lanthane. Dans le cas d'une insertion réversible d'ions lithium Li^+ , on choisit plutôt un composé ou un mélange de composés appartenant au groupe comprenant $LiNiO_x$, $LiMn_2O_4$, IrO_x , Li_xIrO_y , NiO_x , CeO_x , TiO_x , CeO_x-TiO_x , RhO_x , CoO_x , CrO_x , MnO_x , VO_x , Li_xCoO_y , $LiCrO_y$, Li_xVO_y , ReO_x , RhO_x , PtO_x , FeO_x , OsO_x , CuO_x , PrO_x et tous ces matériaux sous forme lithiée. Dans le cas d'une insertion de protons ou d'ions lithium, on peut aussi choisir des matériaux à base d'hexacyanométalates, notamment de forme $M[M'(CN)_6]_x$, avec M et M' appartenant à la famille des métaux de transition et/ou des terres rares. On utilise plus particulièrement les ((couples)) M/M' suivants : Fe/Fe (composé également connu sous le nom de bleu de Prusse), Fe/Ru, Cu/Ru, Fe/Cr, Fe/Os, Cu/Os, Cr/Fe, Fe/Rn, ou encore les ((couples)) Ce/Fe, Pr/Fe, Nd/Fe, Sm/Fe, Eu/Fe, Gd/Fe, Tb/Fe, Dy/Fe, Ho/Fe, Er/Fe, Tm/Fe, Yb/Fe, Lu/Fe.

Qu'il s'agisse du matériau électrochrome cathodique ou du matériau électrochrome anodique, ces matériaux peuvent en outre être nitrurés au moins partiellement. On peut ainsi citer, en tant que matériau électrochrome cathodique WO_xN_x .

En ce qui concerne la nature des couches électroconductrices du dispositif, il y a deux variantes possibles : on peut avoir recours à des matériaux à base d'oxyde métallique dopé tels que de l'oxyde d'étain dopé au fluor $SnO_2 \cdot F$ ou l'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO. On peut aussi utiliser des couches en métal ou en alliage métallique, par exemple à partir d'or Au, d'argent Ag ou d'aluminium Al. La couche métallique peut être déposée sur une couche plus fine métallique du type alliage Ni/Cr pour faciliter sa nucléation. Dans le cas le plus fréquent, le dispositif possède deux couches électroconductrices. Elles peuvent être soit toutes les deux métalliques, soit toutes les deux à base d'oxyde dopé, soit l'une à base de métal et d'autre à base d'oxyde dopé. Le choix peut notamment être dicté par l'application du dispositif électrochimique que l'on vise. On peut aussi avoir des superpositions de plusieurs couches électroconductrices. En outre, particulièrement dans le cas des systèmes dits ((tout solide)), la dernière couche électroconductrice (la plus éloignée du substrat sur lequel se sont effectués les dépôts des couches successives), peut être faite d'un empilement du type Au/WO_3 ou $NiCr/Au/WO_3$, la dernière couche en oxyde dur de type WO_3 protégeant le reste de l'empilement, au moins de manière provisoire avant montage, pose d'un vernis protecteur, assemblage avec un second substrat, ...

Ainsi, il peut être nécessaire que ces couches soient transparentes, notamment quand le dispositif est destiné à fonctionner en transmission, on préfère alors utiliser des couches à base d'oxyde ou des couches de métal de faible épaisseur. Mais on peut vouloir aussi faire fonctionner le dispositif en réflexion, et on peut alors judicieusement choisir l'une des couches électroconductrices transparente, notamment à base d'oxyde, et l'autre couche réfléchissante cette fois-ci plutôt en métal et choisie d'une épaisseur suffisante pour opacifier partiellement ou totalement le dispositif.

Avantageusement, selon une variante préférée de l'invention, l'électrolyte multicouche est choisi tel que l'ensemble des couches qui le constituent sont des couches de matériau solide. Avantageusement, l'ensemble des couches du dispositif est en fait à base de matériaux solides. Dans le contexte de l'invention, on entend par ((matériau solide)) tout matériau ayant la tenue mécanique d'un solide, en particulier tout matériau essentiellement minéral ou organique ou tout matériau hybride, c'est-à-dire partiellement minéral et partiellement organique, comme les matériaux que l'on peut obtenir par dépôt sol-gel à partir de précurseurs organo-minéraux. On a alors une configuration de système dit ((tout solide)) qui présente un avantage clair en termes de facilité de fabrication. En effet, quand le système contient un électrolyte sous forme de polymère qui n'a pas la tenue mécanique d'un solide, par exemple, cela contraint à fabriquer en fait, en parallèle, deux ((demi-cellules)) constituée chacune d'un substrat porteur revêtu d'une première couche électroconductrice puis d'une seconde couche électrochimiquement active, ces deux demi-cellules étant ensuite assemblées en insérant entre elles l'électrolyte. Avec une configuration ((tout solide)), la fabrication est simplifiée, puisque l'on peut déposer l'ensemble des couches du système, l'une après l'autre, sur un unique substrat porteur. On allège en outre le dispositif, puisqu'il n'est plus indispensable d'avoir deux substrats porteurs.

Selon l'invention, on peut déposer tout ou partie des couches du dispositif électrochimique à l'aide de techniques sous vide du type pulvérisation cathodique, éventuellement assistée par champ magnétique et réactive, ou par évaporation éventuellement réactive, ou par des techniques impliquant la décomposition de précurseurs comme les techniques de pyrolyse ou de sol-gel. Si l'on reprend la configuration ((tout solide)) évoquée ci-dessus, on peut ainsi par exemple déposer sur un substrat toutes les couches par pulvérisation cathodique, le substrat défilant successivement

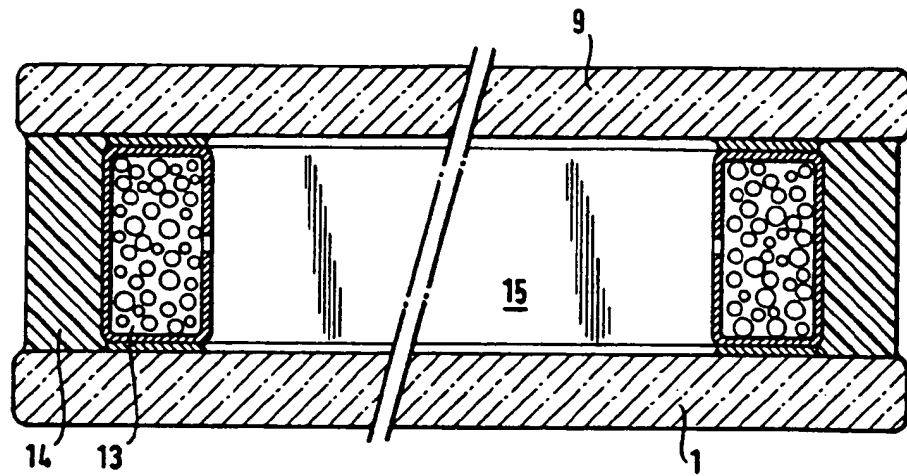
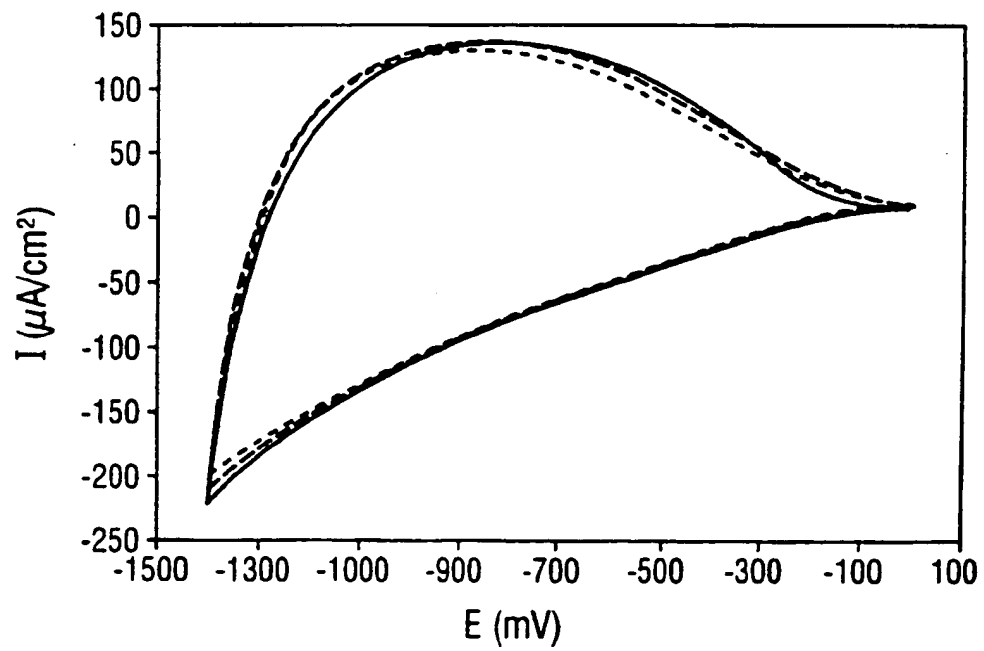


Fig. 3

Fig. 4



dans des enceintes sous vide contenant l'atmosphère contrôlée et la cible adéquates.

L'invention concerne également toutes les applications du dispositif électrochimique qui a été décrit et qui sont notamment au nombre de quatre :

- ↳ la première application concerne les vitrages électrochromes. Dans ce cas, avantageusement, on prévoit que le ou les substrat(s) du dispositif est (sont) transparent(s), en verre ou en plastique, quand les vitrages sont destinés à fonctionner en transmission lumineuse variable. Si on souhaite conférer au vitrage une fonction miroir, et le faire fonctionner en réflexion lumineuse variable, plusieurs solutions sont possibles : soit on choisit un des substrats opaque et réfléchissant (par exemple une plaque métallique), soit on associe le dispositif à un élément opaque et réfléchissant, soit on choisit une des couches électroconductrices du dispositif de nature métallique et suffisamment épaisse pour être réfléchissante.

Notamment quand le vitrage est destiné à fonctionner en transmission lumineuse variable, avec un dispositif muni d'un ou deux substrats transparents, on peut le monter en vitrage multiple, notamment en double-vitrage avec un autre substrat transparent, et/ou en vitrage feuilleté ;

- ↳ la seconde application concerne les éléments de stockage d'énergie, tout particulièrement les batteries, que l'on peut utiliser par exemple dans tous les appareils faisant intervenir des moyens électroniques et/ou informatiques, et tous les appareils nécessitant un dispositif de stockage d'énergie qui leur soit propre, autonome ou non ;

↳ la troisième application concerne les capteurs de gaz,

- ↳ la quatrième application concerne les systèmes d'affichage, où l'on juxtapose alors plusieurs systèmes électrochromes selon l'invention, par exemple sous forme de ((damiers)) de vitrages électrochromes commandés électriquement indépendamment les uns des autres. On peut ainsi former des écrans, panneaux d'informations ou publicitaires.

Si l'on revient à la première application, celle des vitrages électrochromes, ces derniers peuvent avantageusement être employés en tant que vitrages pour le bâtiment, par exemple vitrages feuilletés, multiples du type double-vitrage ou vitrage parietodynamique, pour l'automobile, vitrages de véhicule industriel/de transport collectif, vitrages d'avion, vitrages ferroviaires, rétroviseurs, miroirs ou en tant qu'éléments d'optique tels que les objectifs d'appareil photographique, ou encore en tant que face avant ou élément à disposer sur ou à proximité de la face avant d'écrans de visualisation d'appareils tels que les ordinateurs ou les télévisions.

Des modes de réalisation préférés de l'invention peuvent être de type :

- verre / couche(s) électroconductrice(s) / NiO_xH_y ou IrO_xH_y / $[\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-nH}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-nH}_2\text{O}/\text{POE-H}_3\text{PO}_4]$ / WO_3 / verre, électrolyte multi-couches

les substrats en verre pouvant être remplacés par d'autres types de substrats, notamment à base de matériaux plastiques :

- substrat / couche électroconductrice / WO_3 / $[\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-nH}_2\text{O}$ ou $\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-nH}_2\text{O}/\text{WO}_3\text{-nH}_2\text{O}/\text{Sb}_2\text{O}_5\text{-nH}_2\text{O}$ ou $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-nH}_2\text{O}]$ couche(s) électroconductrice(s) / NiO_xH_y ou H_xIrO_y ou $\text{NiIr}_2\text{O}_x\text{H}_y$ ou $\text{IrSn}_2\text{O}_x\text{H}_y$,

un empilement équivalent au précédent, mais en substituant au multi-couche électrolyte à trois couches un multi-couche électrolyte de séquence :

- $(\text{NiO}_x\text{H}_y\text{-nH}_2\text{O} / \text{WO}_3\text{-nH}_2\text{O})_n$, avec $n \geq 1$,

on illustre ainsi un type de multi-couche électrolyte à séquences répétées, notamment dédoublé.

Les dispositifs de l'invention utilisés en tant que batterie peuvent aussi être employés dans le domaine du bâtiment ou des véhicules, ou faire partie d'appareils du type ordinateurs ou télévisions.

En fait, les applications en tant que batteries des systèmes électrochimiques selon l'invention peuvent être

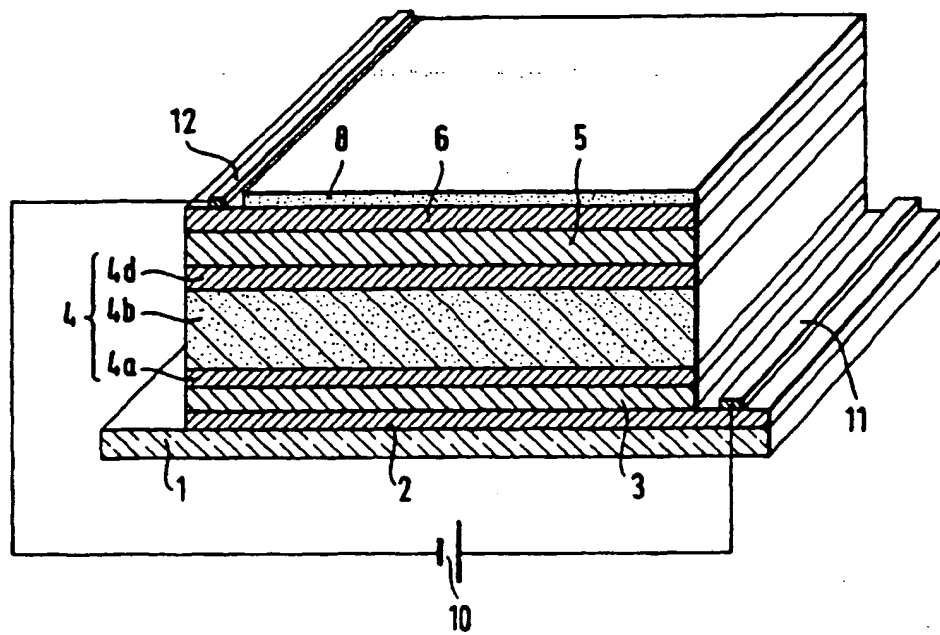


Fig. 2

très variées et particulièrement avantageuses, car, notamment dans le cas où l'on a recours à des systèmes ((tout solide)) peu encombrants, on peut aussi former des batteries solides, plates, non polluantes, (sans plomb, ni cadmium, ni liquide acide) et rechargeables. Si l'on a besoin de batteries particulièrement minces, on peut utiliser les systèmes de l'invention en ((tout solide)) et dont le ou les substrat(s) protecteur(s) des couches fonctionnelles peuvent être des substrats en matériau plastique souple et mince comme le polyéthylène téréphtalate PET. On peut adapter ainsi des structures de système schématiquement de type :

□ substrat plastique (PET) / couche métallique / couche électrochimiquement active / électrolyte multi-couches / couche électrochimiquement active / couche métallique / matériau protecteur.

Avec une telle structure, de telles batteries peuvent trouver application dans des véhicules, par exemple sous forme d'enroulement ou de couches superposées. On peut aussi les utiliser dans des cartes à puce électronique : elles permettent alors de conférer une fonction active à l'élément électronique de la carte (on peut les encapsuler dans l'épaisseur de la carte).

On peut aussi, de manière non exhaustive, citer d'autres applications à ces nouvelles batteries : les étiquettes auto-alimentées, les emballages ((intelligents)), les montres minces, tout appareil électronique auto-alimenté, des implants biologiques, des batteries en association avec des cellules solaires de type photovoltaïque pour stocker l'énergie, et tous les appareils électroménagers et domestiques.

On peut noter, toujours dans l'application batterie, que si l'on veut augmenter la valeur de la tension électrique délivrée par la batterie, on peut faire un montage consistant à en mettre au moins deux en série, la dernière couche électroconductrice du premier système étant confondue avec la première couche électroconductrice, en une couche qui est à la fois conductrice électriquement et barrière ionique, notamment une couche (ou multi-couche) métallique du type Ag, Au et/ou alliage NiCr. Bien sûr, basé sur le même principe, on peut prévoir des montages en série de n systèmes avec $n > 2$.

On peut ainsi avoir un empilement de type :

□ substrat / $\text{SnO}_2 : \text{F}$ / $\text{IW}\text{O}_3 / \text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{IrO}_2 / \text{NiCr}$ / substrat.

(Ici et dans tout l'ensemble du présent texte, il faut comprendre que les couches électroconductrices du type $\text{SnO}_2 : \text{F}$ peuvent être substituées par des couches d'autres oxydes métalliques dopés du type ITO ou par des couches métalliques de type Ag, Au, NiCr).

D'autres détails et caractéristiques avantageux de l'invention ressortent de la description faite ci-après en référence aux dessins annexés qui représentent :

- figure 1 : une représentation d'un premier mode de réalisation d'un vitrage électrochrome selon l'invention,
- figure 2 : une représentation d'un second mode de réalisation d'un vitrage électrochrome selon l'invention,
- figure 3 : une représentation d'un montage en double-vitrage du vitrage selon la figure 2,
- figure 4 : un voltamogramme d'une demi-cellule d'un vitrage selon la figure 1,
- figure 5 : une courbe de densité de courant lors d'une commutation d'un vitrage selon la figure 2.

Toutes ces figures sont extrêmement schématiques et ne respectent pas les proportions entre les différents éléments représentés, ceci afin d'en faciliter la lecture.

Les exemples non limitatifs concernent tous des vitrages électrochromes à insertion réversible de protons H^+ et utilisant des substrats de verre silico-sodo-calcique clair de 4 mm d'épaisseur. Toutes les couches revêtant ces substrats qui sont à base de métal sont obtenues par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique en atmosphère inerte (Ar) à partir d'une cible du métal correspondant. Toutes les couches qui sont à base d'oxyde sont également obtenues par cette technique à partir d'une cible de métal, mais en atmosphère réactive contenant de l'oxygène, et éventuellement également de l'hydrogène et/ou de vapeur d'eau en cas d'oxyde obtenu sous forme hydratée. Toutes les couches à base d'oxyde fluoré tel que $\text{SnO}_2 : \text{F}$ sont déposées soit par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive contenant à la fois de l'oxygène et un gaz fluoré, soit par pyrolyse en phase solide ou gazeuse à partir de précurseurs du type organo-métalliques, de manière connue. Les couches de polymère sont obtenues par coulée. Il va de soi que l'invention n'est pas limitée à ces types de techniques de dépôt, et que toute autre technique peut être utilisée avec profit. Ainsi, les couches à base d'oxyde peuvent également être déposées par pyrolyse ou par sol-gel.

Dans ces exemples, on ne rentrera pas dans le détail de l'alimentation électrique des vitrages. Elle est ici effectuée à l'aide d'un générateur de tension, comme représenté sous la référence 10 aux figures 1 et 2. Elle pourrait également être effectuée à l'aide d'un générateur d'intensité. Pour plus de détails sur les divers modes d'alimentation, la configuration des amenées de courant ou les différents systèmes de régulation, on se rapportera avantageusement aux bre-

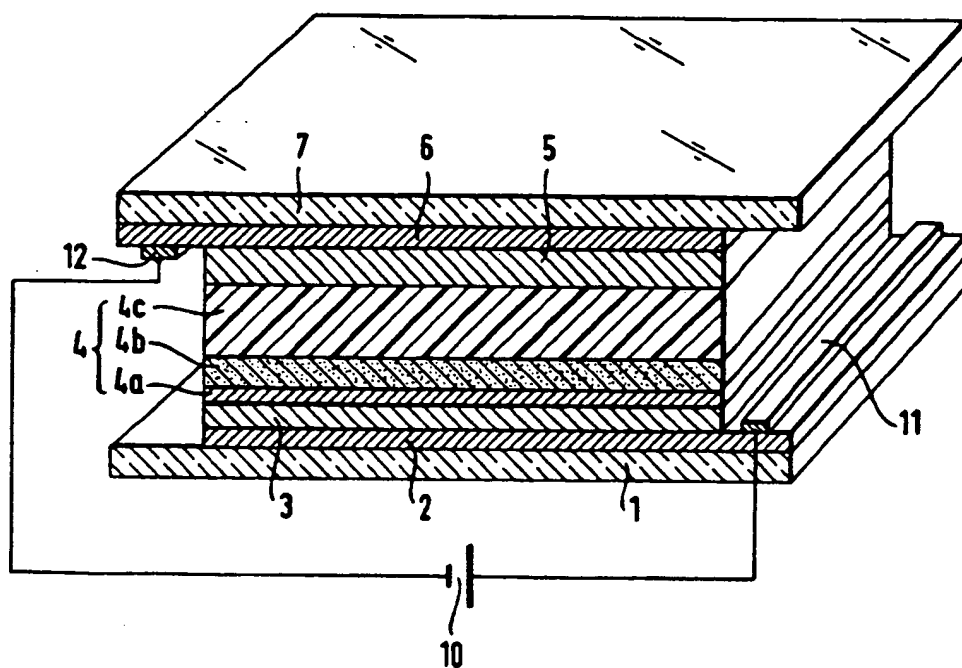


Fig. 1

vets EP-0 408 427, EP-0 475 847, EP-0 568 457, EP-0 584 003 et EP-0 683 419.

L'exemple 1 concerne un vitrage électrochrome dont l'électrolyte contient un polymère, les exemples suivants concernent des vitrages électrochromes ((tout solid))).

EXEMPLE 1

L'exemple 1 correspond au vitrage représenté à la figure 1. Il est constitué d'un premier substrat en verre 1, puis successivement :

- ↳ une première couche électroconductrice 2 en $\text{SnO}_2:\text{F}$ de 300 nm,
- ↳ une première couche de matériau électrochrome anodique 3 en oxyde de nickel hydraté NiO_xH_y de 185 nm, (elle pourrait être remplacée par une couche en oxyde d'indium hydraté)
- ↳ un électrolyte 4 se décomposant en une première couche 4a en oxyde de tantale hydraté $\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_x$ de 100 nm, une seconde couche 4b en oxyde de tungstène hydraté $\text{WO}_3\cdot\text{H}_x$ de 200 nm, une troisième couche 4c en solution solide de polyoxyéthylène avec de l'acide phosphorique $\text{POE}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$ de 100 micromètres,
- ↳ une seconde couche 5 de matériau électrochrome cathodique à base d'oxyde de tungstène de 350 nm,
- ↳ une seconde couche 6 de $\text{SnO}_2:\text{F}$ de 300 nm puis un second substrat en verre 7.

Sont également représentées les amenées de courant 11, 12 sous forme de bandes placées aux extrémités opposées des deux couches électroconductrices 2, 6 et reliées électriquement à un générateur de tension 10.

On a donc, conformément à l'invention, dans cet exemple un électrolyte tri-couche, qui contient une couche 4b en matériau électrochrome cathodique que l'on a hydraté pour s'assurer de sa conductivité protonique et dont on a bloqué l'état d'insertion en le disposant entre deux couches 4a, 4c toutes deux conductrices protoniques et isolantes sur le plan électronique. Ainsi, le degré d'oxydation de la couche 4b est maintenu constant, puisqu'elle se trouve isolée électriquement des deux couches électroconductrices 2, 6 du système.

Par rapport à un électrolyte qui ne contiendrait que la couche 4c de polymère $\text{POE}\cdot\text{H}_3\text{PO}_4$, l'électrolyte tri-couche de l'invention permet de préserver l'intégrité des matériaux électrochromes ((actifs)) du système, et tout particulièrement l'intégrité et la durabilité de la couche de matériau électrochrome anodique 3 appelée contre-électrode.

Pour évaluer cette durabilité améliorée, on a fait le test suivant : on a réalisé une ((demi-cellule)) selon l'exemple 1 c'est-à-dire qu'on a réalisé l'empilement :

verre (1) / $\text{SnO}_2:\text{F}$ (2) / NiO_xH_y (3) / $\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_x$ (4a) / $\text{WO}_3\cdot\text{H}_x$ (4b)

En parallèle, à titre de comparaison, on a réalisé l'empilement :

verre (1) / $\text{SnO}_2:\text{F}$ (2) / NiO_xH_y (3)

On a fait cycler ensuite de -1,4 à +0 volt ces deux demi-cellules dans une solution aqueuse contenant H_3PO_4 dans une concentration 0,25 M, avec comme référence une électrode au calomel saturé.

Le voltamogramme de la figure 4 correspond au comportement électrique de la demi-cellule selon l'exemple 1 : il montre une fonctionnalité correcte de cette dernière. Le tableau ci-dessous regroupe, en fonction du numéro de cycle (n°), la quantité de charges insérées Q_{ins} et désinsérées Q_{des} par la demi-cellule, en mC/cm^2 :

n° de cycle	Q_{des}	Q_{ins}
2	9,0	-8,9
10	9,7	-9,6
12	9,6	-9,5
20	9,5	-9,4

On vérifie bien que, quelque soit le nombre de cycles effectué, on a une quasi-constance dans le nombre de charges insérées ou désinsérées par cycle, ce qui prouve la bonne reproductibilité de la commutation du matériau électrochrome anodique d'un état d'oxydation à un autre. Ce matériau conserve ainsi son intégrité dans un milieu hautement acide, ce qui montre que la ((portion)) d'électrolyte $\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot\text{nH}_2\text{O}/\text{WO}_3\cdot\text{nH}_2\text{O}$ le protège de manière efficace.

Par ailleurs, quand on soumet la demi-cellule à un potentiel de -0,4 volt par rapport à l'électrode au calomel saturé, la demi-cellule reste à l'état décoloré. Or c'est une valeur de potentiel pour laquelle un matériau électrochrome tel que l'oxyde de tungstène bleuit fortement. S'il reste transparent, c'est donc que la couche de $\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot\text{nH}_2\text{O}$ l'isole électriquement de façon satisfaisante, le bloquant dans un état décoloré.

Par contre, si l'on plonge la demi-cellule faite à titre de comparaison, dans la solution aqueuse d' H_3PO_4 à 0,25 M, demi-cellule dépourvue donc de couches en Ta_2O_5 et WO_3 hydratés, on constate la dissolution quasi-immédiate du

substrat (1) / couche(s) électroconductrice(s) / WO_3 (3) / $[\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4a) / $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4b) / $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4c) optionnelle] / NiO_xH_y ou H_xIrO_y ou $\text{NiIr}_2\text{O}_x\text{H}_y$ ou $\text{Ir}_x\text{Sn}_2\text{O}_x\text{H}_y$ (5) / couche(s) électroconductrice(s)

- 5 27. Vitrage ou système électrochrome selon l'une des revendications à 1 à 24, caractérisé en ce qu'il comprend l'empilement :
substrat / couche(s) électroconductrice(s) / WO_3 / $[\text{NiO}_x\text{H}_y \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_n$ / NiO_xH_y ou IrO_xH_y ou $\text{Ni Ir}_2\text{O}_x\text{H}_y$ ou $\text{IrSn}_2\text{O}_x\text{H}_y$ / couche(s) électroconductrice(s), avec $n \geq 1$.
- 10 28. Élément d'affichage du type écran d'information, panneaux publicitaires, caractérisé en ce qu'il comporte une pluralité de dispositifs électrochimiques selon l'une des revendications 1 à 20 juxtaposés.
29. Élément de stockage d'énergie, notamment batterie, caractérisé en ce qu'il comporte le dispositif électrochimique selon l'une des revendications 1 à 20.
- 15 30. Capteur de gaz, caractérisé en ce qu'il comporte le dispositif électrochimique selon l'une des revendications 1 à 20.
- 20 31. Procédé de fabrication du dispositif électrochimique selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer tout ou partie des couche(s) du dispositif à l'aide de techniques sous vide de type pulvérisation cathodique et/ou évaporation et/ou de techniques sol-gel ou de pyrolyse.
- 25 32. Utilisation du vitrage électrochrome selon l'une des revendications 21 à 27 en tant que vitrage pour le bâtiment, vitrage pour l'automobile, vitrage de véhicules industriels ou de transport collectif, vitrage ferroviaire, vitrage d'avion, rétroviseurs, miroirs, en tant qu'éléments d'optique tels que les objectifs d'appareils photographiques, en tant que face avant ou élément à disposer sur la face d'écrans de visualisation avant d'appareils tels que les ordinateurs ou les télévisions, et en tant qu'éléments d'affichage.
- 30 33. Utilisation de l'élément de stockage d'énergie selon la revendication 29 dans des appareils faisant intervenir des moyens électroniques et/ou informatiques et dans les appareils nécessitant un dispositif de stockage d'énergie qui leur soit propre, autonome ou non, notamment en tant que batterie plate pour montres, carte à puces électronique, étiquette autoalimentée, équipement électroménager, batterie pour véhicule, de préférence en utilisant comme substrat(s), un (des) substrat(s) plastique(s) souple(s) de type PET.

35

40

45

50

55

matériau électrochrome anodique à base d'oxyde de nickel, et donc une perte totale de fonctionnalité.

EXEMPLE 2

- 5 Cet exemple correspond à un vitrage non représenté. Il est constitué d'un unique substrat en verre sur lequel on a déposé l'une après l'autre toutes les couches du système, soit :
- ↳ une couche électroconductrice en $\text{SnO}_2:\text{F}$ de 300 nm,
 - ↳ une couche de matériau électrochrome cathodique en oxyde de tungstène de 380 nm,
 - ↳ un électrolyte bi-couche se décomposant en une couche d'oxyde de tantale hydraté $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de 18 nm et
 - 10 une couche d'oxyde de tungstène hydraté $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de 200 nm (il n'y a pas de troisième couche ici, mais elle peut aussi être prévue et être à base de $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ comme la première couche),
 - ↳ une couche de matériau électrochrome anodique à base d'oxyde d'iridium hydraté H_xIrO_y de 45 nm, (elle peut être remplacée par de l'oxyde de nickel hydraté),
 - ↳ une couche électroconductrice en ITO de 200 nm.
- 15 On fait fonctionner ce vitrage en imposant un potentiel de -1,4 V pour imposer la coloration et de 0 V pour provoquer la décoloration du système. On a représenté en figure 5 le comportement du vitrage soumis à un tel cycle de coloration/décoloration : la courbe C_1 indique la variation de densité de courant en mA/cm^2 en fonction du temps exprimé en secondes. La courbe C_2 indique la variation de transmission lumineuse T_L en % selon l'illuminant D_{65} également en fonction du temps exprimé en secondes.
- 20 Le vitrage fonctionne de façon tout-à-fait satisfaisante.

EXEMPLE 3

- Cet exemple correspond au vitrage représenté en figure 2. Il est constitué d'un substrat en verre 1, sur lequel sont
- 25 déposées l'une après l'autre les couches suivantes :
- ↳ une couche électroconductrice 2 en ITO ou en $\text{SnO}_2:\text{F}$ de 300 nm,
 - ↳ une couche 3 en matériau électrochrome cathodique en oxyde de tungstène WO_3 ,
 - ↳ un électrolyte 4 tri-couche composé d'une couche 4a d'oxyde de tantale hydraté, d'une couche 4b d'oxyde de tungstène hydraté d'épaisseur identique aux mêmes couches selon l'exemple précédent, et en plus une couche 4c en
 - 30 oxyde de tantale hydraté similaire à la couche 4a et d'épaisseur 18 nm,
 - ↳ une couche 5 en matériau électrochrome anodique en oxyde de nickel NiO_x d'épaisseur d'environ 200 nm ou en oxyde d'iridium IrO_x d'épaisseur environ 50 nm, ces oxydes étant éventuellement hydratés,
 - ↳ une couche 6 électroconductrice en argent de 10 nm,
 - ↳ un ensemble de couches 8 visant à protéger la couche sous-jacente d'argent, notamment vis-à-vis de l'oxyda-
 - 35 tion. Il s'agit de préférence d'une mince couche de NiCr de 1 à 3 nm d'épaisseur surmontée d'une couche de matériau par exemple diélectrique, notamment à base d'oxyde tel que l'oxyde d'étain, d'une épaisseur comprise entre 20 et 50 nm. (La couche de NiCr permet de protéger de l'oxydation la couche d'argent lors du dépôt de la couche en SnO_2 par pulvérisation cathodique en présence d'oxygène. Elle est donc, dans le vitrage final, partiellement ou totalement oxy-
 - 40 dée). Une seconde couche de NiCr peut aussi être éventuellement intercalée entre la couche d'argent 6 et la couche électrochimiquement active 5.

EXEMPLE 4

- Alors que les exemples précédents fonctionnaient en transmission, en utilisant des couches électroconductrices
- 45 essentiellement transparentes car soit en oxyde, soit en métal mais alors très minces, cet exemple concerne un vitrage électrochrome à fonction miroir, de même structure qu'à la figure 2.
- L'empilement de couches est le même qu'à l'exemple 3, à part deux caractéristiques : ici, on a supprimé la couche 4c en oxyde de tantale hydraté (qui est donc en fait optionnelle) et on a augmenté l'épaisseur de la couche 6 électro-
- 50 conductrice en argent jusqu'à une épaisseur supérieure à 30 nm, par exemple d'environ 50 nm (elle peut être remplacée par une couche d'aluminium de même épaisseur).
- L'observateur regarde ici le vitrage à travers le substrat 1 et sa modification de couleur, puisque la première couche électroconductrice 2 est transparente, l'effet réfléchissant miroir étant obtenu par la seconde couche électroconductrice 6 métallique.
- On a monté les vitrages électrochromes (tout solide) en double-vitrage, comme représenté très schématiquement
- 55 à la figure 3 : le substrat 1 porteur de l'empilement de couches 2 à 8, non représenté, est assemblé à un second substrat en verre 9 par l'intermédiaire d'une lame de gaz 15, de façon à ce que l'empilement de couches soit tourné du côté de cette lame de gaz. Pour éviter toute fragilisation de l'empilement de couches par exposition à des variations de taux d'humidité, il est bon de prévoir des moyens pour contrôler rigoureusement l'hygrométrie au niveau de la lame de gaz.

15. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyte multicouches (4) comprend également une couche en un matériau conducteur ionique (4c) choisi sous la forme d'un liquide aqueux ou d'un liquide anhydre ou à base de polymère(s) ou de gel(s).
- 5 16. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la (les) couche(s) (3, 5) électrochimiquement active(s) comprennent une couche (5) de matériau électrochrome cathodique tel que de l'oxyde de tungstène WO_3 , l'oxyde de molybdène MoO_3 , l'oxyde de vanadium V_2O_5 , l'oxyde de niobium Nb_2O_5 , l'oxyde de titane TiO_2 , un matériau cermet du type WO_3/Au ou WO_3/Ag , un mélange d'oxydes de tungstène et de rhénium WO_3/ReO_3 , l'acide phosphotungstique, les métallophthalocyanines ou métallodibenzophthalocyanines de métaux de transition ou de terres rares, éventuellement nitrurés, notamment dans le cas où le dispositif fonctionne par insertion réversible d'ions lithium Li^+ ou de protons, et les mêmes matériaux éventuellement hydratés dans le cas où le dispositif fonctionne notamment par insertion réversible de protons H^+ .
- 10 17. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la (les) couche(s) électrochimiquement active(s) comprennent une couche (3) de matériau électrochrome anodique sous la forme $\text{M}_x\text{A}_y\text{U}_z$, avec M un métal de transition, A l'on utilisé pour l'insertion réversible, soit un alcalin ou un proton, et U un chalcogène tel que S, O ou Se, éventuellement nitruré.
- 15 18. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la (les) couche(s) électrochimiquement active(s) comprennent une couche (3) de matériau électrochrome anodique, qui est choisi, dans le cas d'une insertion réversible de protons, dans le groupe comprenant LiNiO_x , IrO_xH_y , $\text{IrO}_x\text{H}_y\text{N}_z$, NiO_x , NiO_xH_2 , $\text{NiO}_x\text{H}_y\text{N}_z$, RhO_x , CoO_x , CrO_x , MnO_x , hydrure de terre rare, de lanthanide ou de métaux de transition et dans le cas d'une insertion réversible d'ions lithium Li^+ , dans le groupe comprenant LiNiO_x , LiMn_2O_4 , IrO_x , Li_2IrO_y , NiO_x , CeO_x , TiO_x , $\text{CeO}_x\text{-TiO}_x$, RhO_x , CoO_x , CrO_x , MnO_x , VO_x , Li_x , CoO_y , LiCrO_y , Li_xVO_y , ReO_x , RhO_x , PtO_x , FeO_x , OsO_y , CuO_x , PrO_x , ces composés étant éventuellement lithiés et/ou nitrurés, et dans le cas d'insertion de protons ou de Li^+ ou des hexacyanométallates, notamment de formule $\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]$, avec M et M' étant des métaux de transition et/ou des terres rares.
- 20 25 19. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins une des couches électroconductrice(s) (2, 6) est à base d'au moins un oxyde métallique dopé tel que ITO ou $\text{SnO}_2\text{:F}$ ou à base de métal ou d'alliages métalliques tel que l'or, l'argent, l'aluminium ou alliage Ni-Cr ou de la superposition de plusieurs couches de ces matériaux.
- 30 20. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyte (4) multicouches, et de préférence l'ensemble des couches dudit dispositif, ne contient que des couches de matériau solide.
- 35 21. Vitrage électrochrome, caractérisé en ce qu'il comporte le dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes.
- 40 22. Vitrage électrochrome selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'il est à transmission lumineuse variable, avec le substrat ou l'ensemble des substrats (1, 7) essentiellement transparent(s), en verre ou en plastique.
- 45 23. Vitrage électrochrome selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'il est à fonction miroir, soit par association du dispositif électrochimique avec un élément réfléchissant, soit par le choix d'un substrat opaque réfléchissant, soit par le choix d'une des couches électroconductrices (2, 6) en métal suffisamment épaisse pour être réfléchissante.
- 50 24. Vitrage électrochrome selon l'une des revendications 21 ou 22, caractérisé en ce qu'il comprend le dispositif électrochimique comprenant un ou deux substrats (1, 7) transparent(s) ou peu absorbants montés en double vitrage ou en fenêtre pariétodynamique à l'aide d'un autre substrat transparent (9).
- 55 25. Vitrage ou système électrochrome selon l'une des revendications 20 à 23, caractérisé en ce qu'il comprend l'empilement :
verre (7) / couche électroconductrice / NiO_xH_y ou IrO_xH_y (3) / $\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4c) / $\text{WO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4b) / $\text{POE-H}_3\text{PO}_4$ (4a) / WO_3 (5) / couche électroconductrice / verre (1).
26. Vitrage électrochrome selon l'une des revendications 21 à 24, caractérisé en ce qu'il comprend l'empilement :

On a ici prévu un intercalaire métallique rempli de particules à but de régulation hygrométrique 13 sur lequel on pose un joint périphérique 14 en polysulfure et/ou en caoutchouc butyl.

Tout assemblage de vitrage électrochrome selon l'un quelconque des exemples peut être envisagé, notamment en vitrage multiple isolant et/ou en vitrage feuilleté. On pourra se reporter par exemple au brevet EP-0 575 207.

5 De cette série d'exemples, on peut tirer les conclusions suivantes.

Si l'on souhaite conserver un électrolyte sous forme de polymère dans lequel on a dissout un acide fort comme H_3PO_4 , ce qui est le cas de l'exemple 1, l'invention en ((complétant)) cet électrolyte par un matériau électrochrome ((inhibé)) et par une couche d'oxyde hydraté, a trouvé une solution très efficace pour prévenir la dégradation de la contre-électrode en matériau électrochrome anodique.

10 Si, au contraire, on préfère passer à un système tout solide, ce qui est le cas des autres exemples, le matériau électrochrome ((inhibé)) peut alors se substituer complètement à l'électrolyte polymère habituel. En l'isolant électrochromiquement de l'une au moins des sources d'électrons, on cumule aux avantages : l'avantage précédent, c'est-à-dire la préservation de la contre-électrode, et l'avantage d'une fabrication par dépôts successifs sur un même substrat. Monté en double-vitrage comme montré à la figure 3, le vitrage tout solide est particulièrement avantageux : les couches sont protégées, et le gain en termes de poids et d'encombrement par rapport à un double-vitrage ayant recours à un vitrage électrochrome à deux substrats est évident.

15 Il est aussi important de souligner que l'invention est simple de mise en oeuvre, dans la mesure où la couche 4b spécifique à l'invention est en un matériau en général du type de ceux déjà utilisés pour leurs propriétés électrochromes, tel que l'oxyde de tungstène : même s'il est nécessaire d'ajuster correctement les conditions de dépôt, notamment pour obtenir éventuellement le taux d'hydratation recherché, on en maîtrisait déjà avant l'invention la fabrication. L'invention a surtout en fait conféré, de manière inattendue, une seconde fonction à des matériaux électrochromes souvent déjà connus.

20 En dernier lieu, que le vitrage électrochrome fonctionne en transmission (exemples 1 à 3) ou en réflexion (exemple 4), on peut avantageusement ajuster les caractéristiques des couches qu'il utilise pour lui conférer un aspect optique donné. Ainsi, on peut moduler les indices de réfraction et/ou les épaisseurs des couches à base de métal ou d'oxyde pour obtenir un vitrage qui va commuter dans une plage de transmission lumineuse donnée, qui va avoir un aspect plus ou moins réfléchissant ou une colorimétrie donnée.

25 Cet ajustement des caractéristiques optiques du vitrage peut également être effectué à l'aide de couches complémentaires qui peuvent, par exemple, être insérées entre substrats et couches électroconductrices, ou même être ((extérieures)) au système électrochrome, par exemple en étant déposées sur l'autre face du substrat verrier.

Revendications

- 35 1. Dispositif électrochimique comportant au moins un substrat (1, 7), au moins une couche électroconductrice (2, 6), au moins une couche (3, 5) électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible des ions, notamment des cations tels que H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ , K^+ , et un électrolyte (4), caractérisé en ce que l'électrolyte (4) est une couche ou un empilement multicouches comprenant au moins une couche (4b) en un matériau conducteur ionique susceptible d'insérer de manière réversible les ions mais dont le degré d'oxydation global est maintenu essentiellement constant.
- 40 2. Dispositif électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le degré d'oxydation global de la couche (4b) de l'électrolyte (4) est maintenu essentiellement constant en isolant électriquement ladite couche (4b) vis-à-vis d'au moins une des sources d'électrons du dispositif, notamment en interposant au moins une couche (4a, 4d) d'un matériau isolant électrochromiquement.
- 45 3. Dispositif électrochimique selon la revendication 2, caractérisé en ce que la (les) couche(s) (4a, 4d) en matériau isolant électrochromiquement est (sont) aussi conducteur(s) ionique(s)/perméable(s) aux ions.
- 50 4. Dispositif électrochimique selon la revendication 3, caractérisé en ce que la (les) couche(s) (4a, 4d) en matériau isolant électrochromiquement fait (font) partie de l'électrolyte (4) multicouches, de préférence en contact direct avec au moins une des faces de la couche (4b) à degré d'oxydation global maintenu essentiellement constant.
- 55 5. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le degré d'oxydation global de la couche (4b) de l'électrolyte (4) est maintenu essentiellement constant en maintenant le potentiel de ladite couche (4b) à des valeurs hors de la plage de potentiels provoquant une variation du taux d'insertion ionique du matériau qui la constitue.
6. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte successi-

- vement une couche (2) électroconductrice, une couche (3) électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible des cations, notamment une couche de matériau électrochrome cathodique, l'électrolyte (4) comportant la couche (4b) en matériau conducteur ionique susceptible d'insérer de manière réversible les cations mais dont le degré d'oxydation global est maintenu essentiellement constant, et éventuellement au moins une couche (4a, 4c) isolante électroniquement, une seconde couche (5) électrochimiquement active susceptible d'insérer de manière réversible des cations, notamment une couche de matériau électrochrome anodique, et une couche (6) électroconductrice.
7. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau de la couche (4b) susceptible d'insérer de manière réversible les ions mais dont le degré d'oxydation est maintenu essentiellement constant est un matériau à propriété électrochrome.
8. Dispositif électrochimique selon la revendication 7, caractérisé en ce que le matériau à propriété électrochrome de la couche (4b) est maintenu à l'état décoloré ou un état de coloration intermédiaire.
9. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il fonctionne par insertion réversible de protons de la ou des couches (3, 5) électrochimiquement active(s) et en ce que le matériau de la couche (4b) de l'électrolyte (4) susceptible d'insérer réversiblement les protons mais dont le degré d'oxydation est maintenu essentiellement constant est à base d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes métallique(s) éventuellement hydraté(s), notamment choisi(s) dans le groupe comprenant l'oxyde de tungstène éventuellement hydraté $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, l'oxyde de niobium éventuellement hydraté $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, l'oxyde de nickel éventuellement hydraté $\text{NiO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, l'oxyde d'étain éventuellement hydraté $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, l'oxyde de bismuth éventuellement hydraté $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, l'oxyde de titane éventuellement hydraté $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, l'oxyde de vanadium éventuellement hydraté $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, l'oxyde de molybdène éventuellement hydraté $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, avec $n \geq 0$ et comprenant éventuellement un métal additif favorisant l'hydratation, sous forme d'un métal additionnel tel que le titane, le tantale ou le rhénium, ou d'un alcalin du type Na, Li ou K.
10. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il fonctionne par insertion réversible d'ions lithium Li^+ de la ou des couches (3, 5) électrochimiquement active(s) et en ce que le matériau de la couche (4b) de l'électrolyte (4) susceptible d'insérer réversiblement les ions lithium Li^+ mais dont le degré d'oxydation est maintenu essentiellement constant est à base d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes métallique(s) lithié(s) ou non, notamment choisi(s) dans le groupe comprenant l'oxyde de nickel NiO_x , l'oxyde de nickel lithié Li_xNiO_x , un mélange d'oxydes de titane et de cérium Ce-TiO_x , l'oxyde de tungstène WO_3 , l'oxyde de niobium Nb_2O_5 , l'oxyde de vanadium V_2O_5 , l'oxyde de vanadium lithié $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.
11. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications 2 à 10, caractérisé en ce que la ou les couche(s) (4a, 4d) de matériau isolant électroniquement comporte(nt) au moins un oxyde d'un métal de la colonne Vb du tableau périodique, notamment de l'oxyde de tantale Ta_2O_5 , mais aussi au moins un oxyde métallique appartenant au groupe comprenant l'oxyde d'antimoine Sb_2O_5 , l'oxyde de zirconium ZrO_2 , l'oxyde de titane TiO_2 , l'oxyde de silicium SiO_2 , l'oxyde de chrome CrO_3 , notamment un oxyde mixte tantale-titane, oxyde de germanium GeO_3 , $\text{ZnO}(\text{H}_3\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, tous ces oxydes étant éventuellement hydratés et comprenant éventuellement un additif favorisant leur hydratation, comme un métal du type W, Re ou un alcalin du type Li, Na, K.
12. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications 2 à 10, caractérisé en ce que la (les) couche(s) (4a, 4c) de matériau isolant électroniquement sont à base de CeF_3 , hexa-uranylphosphate HUP, MgF_2 , CaF_2 , SiO_x , LiF , Na_3AlF_6 , ou à base de Li_3N , LiTaO_3 , LiAlF_4 , Li_3PO_4 , LiPO_2 , LiN , LiNbO_3 , MgF_2POLi , Li_2WO_4 plus particulièrement dans le cas où le dispositif fonctionne par insertion réversible d'ions lithium de la ou des couche(s) (3, 5) électrochimiquement active(s).
13. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les matériaux constituant la couche (4b) susceptible d'insérer de manière réversible les ions mais dont le degré d'oxydation est maintenu essentiellement constant et/ou les matériaux constituant la (les) couche(s) (4a, 4d) en matériau isolant électroniquement sont nitrurés et/ou phosphatés.
14. Dispositif électrochimique selon l'une des revendications 2 à 13, caractérisé en ce que la ou les couche(s) (4a, 4d) de matériau isolant électroniquement comportent un matériau dont les propriétés d'isolation électrique sont obtenues en bloquant sa capacité d'insertion ionique par contrôle de son potentiel, par exemple un matériau à base d'oxyde de tungstène.